

## 明 細 書

## 電池用負極とこれを用いた電池

## 技術分野

[0001] 本発明は、負極活物質層と無機化合物層とを有する負極、およびこれを用いた電池に関する。

## 背景技術

[0002] 近年、パーソナルコンピュータ、携帯電話などのポータブル機器の開発に伴い、その電源としての電池の需要が増大している。このような用途に用いられる電池には、常温使用が求められると同時に、高いエネルギー密度と優れたサイクル特性とが要望される。

[0003] このような要望に対して、有機電解液、あるいはこれをポリマーやゲル化剤を用いて非流動化したゲルポリマー電解質、さらには固体電解質のような各種の非水電解質を電解質に用い、リチウムイオンを電荷移動用媒体とする非水電解質リチウム電池が開発されてきている。さらにコバルト酸リチウム( $\text{LiCoO}_2$ )、ニッケル酸リチウム( $\text{LiNiO}_2$ )、マンガン酸リチウム( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ )などのように各種電解質との間でリチウムイオンを可逆的に吸蔵放出し高い可逆電位を示す材料が発見され、これらは正極活物質に活用されている。一方、黒鉛や各種炭素体などのように低い可逆電位を示す単体や合金あるいは化合物が発見され、これらは負極活物質に活用されている。また、これらリチウムイオンを吸蔵放出する材料を正極活物質に用いたリチウム電池が開発されている。

[0004] リチウム電池は、水溶液系電池に比べて電圧もエネルギー密度もはるかに大きく、現在では小型電池の主流を占めている。特に炭素系材料を負極に用いる電池は、製造上および実用上の安全性と特性に対する信頼性が認められている。しかし、現行での炭素系材料の容量の向上はほぼ最大理論容量に達し、限界になっている。電池のエネルギー密度は、負極材料の容量密度に大きく支配されることから、さらにエネルギー密度を向上するために、新たなリチウムイオン吸蔵放出材料が探索されている。

[0005] その中でも、ケイ素(Si)、あるいはスズ(Sn)のいずれかの単体、あるいはこれらの元素を1種以上含む合金材料が、炭素系材料に代わる可逆容量に優れた材料として有望視されている。しかし、これらの材料はとくに有機電解液と直接接して使用すると、特性が劣化しやすい。また、これらの材料は、多量のリチウムイオンを吸蔵放出することによって結晶が微細化して形状が崩壊したり、集電体との接合が不完全になり寿命特性が損なわれたりする。

[0006] そこで負極活性な金属材料と電解質との界面にイオン伝導性を有する無機化合物層を形成して、負極と電解質とを隔離する構成にすることが提案されている。この場合、負極へのリチウムイオンの吸蔵放出反応は無機化合物層を介して行なわれる。このようなリチウムイオン伝導性の無機化合物として、例えば特開2004-171875号公報はフッ化リチウム、沃化リチウム等のハロゲン化リチウム、リン酸リチウム( $\text{Li}_3\text{PO}_4$ )、さらに好ましい材料としてリン酸リチウム窒化物(LIPON)を開示している。

[0007] 電解質には一般に、容易に除去できない10ppmレベルの微量な水分が残留している。ここで、上記の $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 、LIPONは、水分に接すると、それがごく微量であっても、もともと+5価で存在したリン(P)が酸化数の低いリンへと還元される。その結果、 $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 、LIPONが分解されて、イオン伝導性が著しく低下する。この結果、負極活性な金属材料の表面に形成した無機化合物層が抵抗となり、負極全体のインピーダンスが上昇して、電池特性が低下する。

#### 発明の開示

[0008] 本発明の電池用負極は、活物質層とこの活物質層の上に設けられたリチウムイオン伝導性無機化合物層(以下、無機化合物層という場合がある)とを有する。活物質層は、SnまたはSiの単体あるいはこれらの少なくともいずれかの元素を含む合金、あるいは化合物からなる群のうち少なくとも1種を含む。無機化合物層は下記の一般式1または一般式2のいずれかで表される化学組成を有する化合物で構成されている。

[0009] 一般式1:  $\text{Li}_x\text{PT}_y\text{O}_z$ ; ここで成分Tは元素記号Ti、Cu、Zr、Mo、Ta、Wからなる元素群から選択された少なくとも1種の元素であり、かつ2.  $0 \leq x \leq 7.0$ 、 $0.01 \leq y \leq 1.0$ 、 $3.5 \leq z \leq 8.0$ 、望ましくは $2.0 \leq x \leq 3.0$ 、 $0.01 \leq y \leq 0.50$ 、 $3.5 \leq z \leq 4.0$ である。

[0010] 一般式 $2:\text{LiMO}_x\text{N}_y\text{Z}_z$ ;ここでMは元素記号Si、B、Ge、Al、C、GaおよびSからなる元素群から選択された少なくとも1種の元素であり、かつ $0.6 \leq x \leq 1.0$ 、 $1.05 \leq y \leq 1.99$ 、 $0.01 \leq z \leq 0.5$ 、または $1.6 \leq x \leq 2.0$ 、 $2.05 \leq y \leq 2.99$ 、 $0.01 \leq z \leq 0.5$ 、または $1.6 \leq x \leq 2.0$ 、 $3.05 \leq y \leq 3.99$ 、 $0.01 \leq z \leq 0.5$ 、または $4.6 \leq x \leq 5.0$ 、 $3.05 \leq y \leq 3.99$ 、 $0.01 \leq z \leq 0.5$ である。

[0011] これらの無機化合物層を構成する化合物は、リチウムイオン伝導性が高く、かつ耐湿性に優れるため、水分が残留する電解質に接しても、リチウムイオン伝導性の低下が抑制される。結果として長期の充放電サイクルにわたって、優れた電池特性が持続される。すなわち、リチウムイオンを吸蔵放出する活物質層を有する負極自体の水分に対する安定性と、そのような負極を用いた電池におけるサイクル特性とが大幅に改善される。

#### 図面の簡単な説明

[0012] [図1]図1は本発明の実施の形態1、2における電池と、それに用いる負極の基本構成を示す概略断面図である。

[図2]図2は本発明の実施の形態1におけるサイクル特性図である。

[図3]図3は本発明の実施の形態1における無機化合物層の組成物におけるW/Pと容量維持率との関係を示す図である。

[図4]図4は本発明の実施の形態1における無機化合物層の組成物におけるW/Pと容量維持率との関係を示す図である。

[図5]図5は本発明の実施の形態2における無機化合物層の組成物におけるN/Siと容量維持率との関係を示す図である。

#### 符号の説明

- [0013] 1 負極  
2 正極  
3 電解質  
4 ガスケット  
5 蓋体  
6 ケース

- 7 正極集電体
- 8 正極活物質層
- 9 集電体
- 10 負極活物質層
- 11 無機化合物層

発明を実施するための最良の形態

[0014] 以下、本発明の実施の形態について、図面を参照しながら説明する。なお本発明は、本明細書に記載された基本的な特徴に基づく限り、以下の内容に限定されない。

[0015] (実施の形態1)

図1は、本発明の実施の形態1による負極を用いた電池の断面図である。電池は、負極1と、負極1に対向し放電時にリチウムイオンを還元する正極2と、負極1と正極2との間に介在しリチウムイオンを伝導する電解質3とを有する。負極1および正極2は、電解質3とともに、ガスケット4と蓋体5とを用いて、ケース6内に収納されている。正極2は正極集電体7と正極活物質を含む正極活物質層(以下、活物質層)8からなる。負極1は集電体9と、その表面に設けられた負極活物質層(以下、活物質層)10と、さらに活物質層10の表面に形成されたリチウムイオン伝導性の無機化合物層11とを有する。

[0016] 活物質層10には、リチウムイオンを吸蔵放出する活物質材料としてスズ(Sn)、ケイ素(Si)の他、 $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$ 、 $\text{Mg}_2\text{Sn}$ 、 $\text{SnO}_x$  ( $0 < x < 2$ )、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{SiB}_4$ 、 $\text{SiB}_6$ 、 $\text{Mg}_2\text{Si}$ 、 $\text{NiSi}_2$ 、 $\text{Ni}_2\text{Si}$ 、 $\text{TiSi}$ 、 $\text{TiSi}_2$ 、 $\text{MoSi}$ 、 $\text{CoSi}_2$ 、 $\text{CaSi}_2$ 、 $\text{CrSi}_2$ 、 $\text{Cu}_5\text{Si}$ 、 $\text{FeSi}_2$ 、 $\text{MnSi}_2$ 、 $\text{NbSi}_2$ 、 $\text{TaSi}_2$ 、 $\text{VSi}_2$ 、 $\text{WSi}_2$ 、 $\text{ZnSi}_2$ 、 $\text{SiC}$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 、 $\text{SiO}_x$  ( $0 < x < 2$ )、 $\text{SiN}_y$  (ただし、 $0 < y < 4/3$ )、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{SnSiO}_3$ 、 $\text{LiSnO}$ などSn、Siを少なくとも1種以上含む合金や化合物、あるいは固溶体などが適用できる。これらは単独で活物質層10を構成してもよく、複数種が同時に活物質層10を構成してもよい。複数種が同時に活物質層10を構成する例として、Siと酸素と窒素とを含む化合物や、Siと酸素とを含み、Siと酸素との比率が異なる複数の化合物の複合物などが挙げられる。このように活物質層10はSnの単体と、Siの単体と、SnとSiとの少なくともいずれかを含む合金と、

SnとSiとの少なくともいずれかを含む化合物からなる群のうち少なくとも1種を含む。

[0017] 集電体9にはリチウムと比較して反応性の低い金属や合金を用い、任意の形状の導体板あるいは焼結体を形成して用いる。例えば銅(Cu)、ニッケル(Ni)の他、チタン(Ti)、モリブデン(Mo)、タンタル(Ta)、鉄(Fe)および炭素(C)から選ばれた1種以上の単体、あるいはこれらを1種以上含む合金や鋼、ステンレススチールなどを用いることができる。中でもCu、Niなど、活物質材料である金属と合金を形成しやすい導電性材料が選択されることが好ましい。このように活物質層10が金属を含む場合、集電体9との界面の一部において活物質層10の金属が集電体9と合金化されていることが好ましい。これにより、活物質層10と集電体9とがより強固に接合されるので、長期の充放電サイクルにわたって、優れた電池特性が持続される。

[0018] このような合金形成は、集電体9に活物質材料を用いて活物質層10を形成する際に形成するのが好ましい。このような合金を形成する方法としては、成形された活物質層を集電体表面に接合する方法、活物質成分粉末を塗布する方法、メッキ層を形成する方法、蒸着、スパッタリング等による層形成法が適用可能である。合金の形態は、金属間化合物、固溶体のいずれでもよい。また必要によって、シリカ等の酸化物や炭素等の自己形状保持性の支持体を用い、その上にスパッタリング等を用いて上記集電体材料の薄膜を形成して用いてもよい。また界面での合金化には、焼結など、合金化を進行させるための熱処理を活物質層10の形成後に加えるのが好ましい。このような合金化により、活物質層10と集電体9とがより強固に接合されるので、長期の充放電サイクルにわたって、優れた電池特性が持続される。

[0019] 無機化合物層11は $\text{Li}_x\text{PT}_y\text{O}_z$ で表される化学組成を有する化合物からなる。成分Tは元素記号チタン(Ti)、銅(Cu)、ジルコニウム(Zr)、モリブデン(Mo)、タンタル(Ta)、タングステン(W)からなる元素群から選択された少なくとも1種の元素であり、かつ $2.0 \leq x \leq 7.0$ 、 $0.01 \leq y \leq 1.0$ 、 $3.5 \leq z \leq 8.0$ である。望ましくは $2.0 \leq x \leq 3.0$ 、 $0.01 \leq y \leq 0.50$ 、 $3.5 \leq z \leq 4.0$ 、または $2.0 \leq x \leq 3.0$ 、 $0.01 \leq y \leq 1.0$ 、 $3.5 \leq z \leq 7.0$ である。上記の $\text{Li}_x\text{PT}_y\text{O}_z$ は、本発明者らによって発見されたリチウムイオン伝導性と耐湿性に優れた材料であり、特開2004-335455号公報に開示されている。

- [0020] なお、成分Tとして上記以外に、バナジウム(V)、クロム(Cr)、マンガン(Mn)、鉄(Fe)、コバルト(Co)、ニッケル(Ni)、ニオブ(Nb)、ルテニウム(Ru)、銀(Ag)、白金(Pt)および金(Au)からなる元素群から選択された少なくとも1種の元素であってもよい。これらの元素はTi、Cu、Zr、Mo、Ta、Wと性質が類似しており、これらのいずれかを添加する場合でも同様の効果が得られることは、合理的に推察できる。
- [0021]  $\text{Li}_x\text{PT}_y\text{O}_z$  は、リン酸リチウムの構成元素成分と遷移金属群Tから構成されている。この化合物が水分子と接するとき、遷移金属である成分Tがリン原子に優先して還元されると考えられる。そのためリン酸リチウム成分の分解が抑制され、無機化合物層11自体のイオン伝導性の低下が抑制される。このように $\text{Li}_x\text{PT}_y\text{O}_z$  において、遷移金属成分Tが存在することで、リンの還元が抑制されればよい。したがって遷移金属成分Tはリン酸リチウムに原子レベルで取込まれても、リン酸リチウムと粒子レベルで混合されていてもよい。
- [0022] また、金属成分Tが酸化物の場合は、金属成分Tがリン酸リチウムに一部原子レベルで取り込まれても、リン酸リチウムと粒子レベルで混合されていても構わない。
- [0023] また、金属成分Tがリチウム酸化物の場合は、リン酸リチウムと金属成分Tのリチウム酸化物が固溶体を形成しても、粒子レベルで混合されても、金属成分Tの酸化物とリチウム酸化物と粒子レベルで混合されていても構わない。
- [0024]  $\text{Li}_x\text{PT}_y\text{O}_z$  が優れたイオン伝導性と湿潤環境におけるイオン伝導性固体の分解を抑制する機能を十分得るためには、 $2.0 \leq x \leq 7.0$ 、 $0.01 \leq y \leq 1.0$ 、 $3.5 \leq z \leq 8.0$ であることが望ましい。この組成は、 $\text{Li}_x\text{PT}_y\text{O}_z$  を形成する際に遷移金属成分T用のターゲットとして遷移金属を用いた場合では $2.0 \leq x \leq 3.0$ 、 $0.01 \leq y \leq 0.50$ 、 $3.5 \leq z \leq 4.0$ であることが望ましい。ターゲットとして遷移金属酸化物を用いた場合は $2.0 \leq x \leq 3.0$ 、 $0.01 \leq y \leq 1.0$ 、 $3.5 \leq z \leq 7$ であることが望ましい。ターゲットとしてリチウム遷移金属酸化物を用いた場合では $2.0 \leq x \leq 7.0$ 、 $0.01 \leq y \leq 1.0$ 、 $3.5 \leq z \leq 8.0$ であることが望ましい。
- [0025] つぎに負極1を形成する各層について説明する。図1に示すように集電体9、活物質層10および無機化合物層11を順次積層して形成するのが好ましい。その際、各層の形成面積や形状は任意であるが、活物質層10を無機化合物層11で完全に覆

うことが好ましい。負極1の両面がいずれも正極2に対面する電池構成の場合には、正極2が対面する両面に活物質層10と無機化合物層11とを設ける構成が好ましい。無機化合物層11の厚さは任意であるが、湿潤環境に対する保護能力、インピーダンス、物理的強度などを考慮して厚さ0.05～10 $\mu$ mの薄膜とするのが好ましい。

[0026] 無機化合物層11の形成には、 $\text{Li}_x\text{PT}_y\text{O}_z$ をポリフッ化ビニリデンなどの結着剤とともに混合し塗布する方法が適用できる。あるいは、リン酸リチウムと成分TであるW、Mo、Ta等の遷移金属あるいはそれらの金属酸化物をターゲットあるいは蒸着源とし、乾式薄膜プロセスで形成する。すなわち、アルゴンや真空環境で蒸着法や抵抗加熱蒸着法、高周波加熱蒸着法、レーザーアブレーション蒸着法、イオンビーム蒸着法等の各種蒸着法、あるいはスパッタリング法、rfマグネトロンスパッタリング法等、通常の薄膜形成方法を適用して活物質層10上に形成するのが好ましい。また、リン酸リチウムに代わって $\text{Li}_2\text{O}$ と $\text{P}_2\text{O}_5$ との混合物をターゲットあるいは蒸着源として適用してもよい。

[0027] このような無機化合物において、リチウム原子、リン原子および酸素原子の価数はそれぞれ、+1価、+5価および-2価となる。遷移金属元素成分Tは化合物をターゲットとして用いた場合には化合物の状態での価数と同じとなる。一方、遷移金属単体をターゲットとして用いた場合では、成分Tはリン酸リチウム中に金属の状態で取り込まれていると考えられる。

[0028] 作製した $\text{Li}_x\text{PT}_y\text{O}_z$ 中のx、y、zを求める方法は、リン原子の割合をまず1とする。次に成分Tとリン原子との割合を誘導結合高周波プラズマ分光分析法(ICP分光分析法)などから求めてyを算出する。さらに窒素酸素分析などの手法によりリン原子あるいは遷移金属原子に対する酸素の割合を求めることでzを算出する。なお、窒素酸素分析では例えば、材料中に含まれている酸素および窒素を、高温状態での熱分解である不活性ガス-インパルス加熱融解法により抽出する。そして酸素をCOガスとして高感度型非分散赤外線検出器にて検出し、窒素を $\text{N}_2$ ガスとして高感度型熱伝導度検出器にて検出することができる。xは上記価数を用い、全体の価数が0となるものとして求める。

[0029] 電解質3、ケース6およびその他の構成要素には、一般にリチウム化合物やリチウム

合金を負極に適用して構成される電池に用いられる材料や形状がすべて適用可能である。活物質層8の材料には $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ あるいはこれらの混合あるいは複合化合物等のようなリチウムイオンを電気化学的に可逆的に吸蔵放出する材料を用いる。

- [0030] 電解質3には有機溶媒に溶質を溶解した電解質溶液や、これらを含み高分子で非流動化されたいわゆるポリマー電解質層が適用可能である。少なくとも電解質溶液を用いる場合には正極2と負極1との間にポリエチレン等のセパレータを用い、これに溶液を含浸させるのが好ましい。また電解質3は固体でもよい。
- [0031] 電解質3の材料は、正極2に含まれる活物質の酸化還元電位等を基に選択される。電解質3が有機電解液の場合、それに用いるのが好ましい溶質としては、フッ化リチウム、塩化リチウム、臭化リチウム、ヨウ化リチウム、窒化リチウム、リン酸リチウム、珪酸リチウム、硫化リチウム、リン化リチウム等、一般にリチウム電池で使用されている塩類が適用できる。さらにこのような支持塩を溶解させる有機溶媒にはプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、 $\gamma$ -ブチラクトン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1, 3-ジオキソラン、4-メチルー1, 3-ジオキソラン、ジエチルエーテル、スルホラン、アセトニトリル、プロピルニトリル、アニソール、酢酸エステル、プロピオン酸エステルなどの1種またはそれ以上の混合物等、リチウム電池で使用されている溶媒が適用できる。電解質3が固体の場合、電解質3は無機化合物層11を構成する $\text{Li}_x\text{P}_y\text{T}_z\text{O}_z$ で構成することが好ましい。この場合、水分は電池外部から直接、無機化合物層11に浸入する。
- [0032] 負極1が前述したいずれの構成であっても、無機化合物層11が活物質層10を保護し、良好な特性の電池が得られる。すなわち、上記のように負極1を作製することによって、負極1の耐湿性が高まり、これを用いる電池の充放電サイクル特性の劣化が抑制される。このような負極1は、リチウムを吸蔵放出できるSiまたはSnを単体、化合物または合金として含む負極活物質を用いる全てのリチウム電池に適用可能であり、その保存性や充放電サイクル特性が向上する。
- [0033] 電池が充放電されると、リチウムイオンが無機化合物層11を介して、電解質3に直



接接していない活物質層10に吸蔵され、はじめて負極として機能する。すなわち、無機化合物層11は電解質3に対面し、電解質3から隔離された活物質層10へのリチウムイオンの移動経路としての役割を果たす。この構成において電解質3に水分が含まれていても、無機化合物層11は電解質3の水分の影響を受けることなく、イオンの移動経路の役割を継続することができる。

[0034] 以下、具体的な例によって本発明による実施の形態1の特徴と効果を述べる。一例として、以下のようにしてCuからなる集電体9上に活物質層10を形成し、その上に $\text{Li}_x\text{PT}_y\text{O}_z$ で表される化学組成を有する化合物からなる無機化合物層11を形成した。

[0035] サンプル1～6では、まず厚み $35\mu\text{m}$ で、表面粗さ $2\mu\text{m}$ の電解銅箔からなる集電体9上に、電子ビーム真空蒸着法を用いて、Siを負極活物質材料とする厚さ $3\mu\text{m}$ の活物質層10を形成した。ターゲットには純度99.9999%のSiを用いた。そして真空チャンパー内を減圧した後、加速電圧を $-8\text{kV}$ とし、エミッションを $500\text{mA}$ に設定して、ターゲットに電子ビームを照射した。Si蒸気は、固定台に設置された集電体9上に堆積し、Siからなる活物質層10が形成された。なお蒸着時間は20分とした。得られた負極1を切断し、集電体9と活物質層10の界面近傍をXPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy:X線光電子分光法)およびAES(Auger Electron Spectroscopy:オージェ電子分光法)により分析すると、界面の少なくとも一部が合金化されていた。

[0036] サンプル7では、サンプル1と同様の集電体9上に、電解メッキ法を用いて、Snを負極活物質材料とする厚さ $3\mu\text{m}$ の活物質層10を形成した。電解メッキには(表1)に示す組成のメッキ浴を用い、対極の陽極には金属スズを用いた。そして活物質層10が形成された負極1を真空中において $200^\circ\text{C}$ で10時間熱処理した。

[0037] [表1]

物質名	濃度
硫酸第1スズ	$40\text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$
硫酸98%	$150\text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$
ホルマリン	$5\text{ cm}^3 \cdot \text{dm}^{-3}$
添加剤	$40\text{ cm}^3 \cdot \text{dm}^{-3}$

[0038] サンプル8では、サンプル1と同様の集電体9上に、rfスパッタリング法により50wt

%Si-50wt%TiSi<sub>2</sub>を活物質とする厚さ1.5  $\mu$ mの活物質層10を作製した。その際、直径4インチのSiターゲット上にチップ状のTi金属を置き、2Paのアルゴン雰囲気中、500Wのrfパワーで1時間スパッタリングした。サンプル1と同様に集電体9と活物質層10との界面近傍をXPSおよびAESにより分析すると、活物質層10と集電体9は界面の少なくとも一部が合金化されて接合されていることが確認された。

- [0039] サンプル9では、サンプル1と同様の集電体9上に、rfスパッタ法により50wt%Sn-50wt%Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub>を活物質とする厚さ1.0  $\mu$ mの活物質層10を作製した。その際、直径4インチのSnとNi<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub>の混合物をターゲットに用い、3Paのアルゴン雰囲気中で100Wのrfパワーで20分間スパッタリングした。
- [0040] サンプル7~9についてもサンプル1~6と同様に集電体9と活物質層10との界面近傍をXPSおよびAESにより分析すると、活物質層10と集電体9は界面の少なくとも一部で合金化され、接合されていることが確認された。
- [0041] サンプル10では、電子ビーム真空蒸着法によりSiO<sub>x</sub> (0<x<2)を活物質とする厚さ1.0  $\mu$ mの活物質層10をサンプル1と同様の集電体9上に、作製した。ターゲットには純度99.9999%のSiを用いた。そして真空チャンパー内を減圧した後、ノズルからチャンパー内に純度99.7%の酸素ガスを流量80sccmで導入した。さらに加速電圧を-8kVとし、エミッションを500mAに設定して、ターゲットに電子ビームを照射した。Si蒸気は、酸素雰囲気を通過してから、固定台に設置された集電体9上に堆積し、SiO<sub>x</sub>からなる活物質層10が形成された。なお蒸着時間は20分とした。得られた活物質層10に含まれる酸素量を燃焼法により定量すると、この化合物の組成はSiO<sub>0.5</sub>であることが確認された。
- [0042] つぎに各サンプルについて、活物質層10の上にrfスパッタ法を用いて厚さ500nmのLi<sub>x</sub>PT<sub>y</sub>O<sub>z</sub>からなる無機化合物層11を形成した。その際、ターゲットに直径4インチのLi<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>と(表2)に示したような遷移金属元素とをそれぞれ用いた。そして、5mTorrのアルゴン雰囲気において、Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>に対しては100Wのrfパワー、遷移金属成分Tに対しては25Wのrfパワーを適用し10分間スパッタリングを行なった。形成された無機化合物層11の厚さは約0.15  $\mu$ mであった。また形成された無機化合物層11の組成は、無機化合物層11形成時に活物質層10を形成した集電体9の脇に白金

板を設置して作製したサンプルを、ICP分光分析法にて分析することで求めた。この手法によると、組成物の組成は $\text{Li}_{2.8}\text{PT}_{0.2}\text{O}_{3.9}$ であった。

- [0043] またサンプル1～10の特性を従来構成と比較するために、サンプル1の無機化合物層11の代わりに、リン酸リチウムの窒化物(LIPON)からなる層を形成した比較サンプル1～5を作製した。比較サンプル1～5の活物質層10はそれぞれサンプル1、7、8、9、10と同様とした。LIPON層の形成にあたっては、放電ガスとしてアルゴンと窒素ガスとの混合ガスを用い、ターゲットに $\text{Li}_3\text{PO}_4$ を用いた。LIPON層の厚さは約 $0.2\mu\text{m}$ であった。これ以外は、サンプル1、7、8、9、10と同様とした。(表2)にサンプル1～10、比較サンプル1～5の構成を示す。

[0044] [表2]

サンプル	活物質層	遷移金属元素	容量維持率(%)
1	Si	W	65.0
2	Si	Mo	63.7
3	Si	Ta	59.5
4	Si	Ti	60.9
5	Si	Cu	63.0
6	Si	Zr	63.2
7	Sn	W	60.5
8	Si/TiSi <sub>2</sub>	W	63.3
9	Sn/Ni <sub>3</sub> Sn <sub>4</sub>	W	62.3
10	SiO <sub>x</sub>	W	61.2
比較サンプル1	Si	—	43.4
比較サンプル2	Sn	—	38.9
比較サンプル3	Si/TiSi <sub>2</sub>	—	41.7
比較サンプル4	Sn/Ni <sub>3</sub> Sn <sub>4</sub>	—	40.7
比較サンプル5	SiO <sub>x</sub>	—	40.4

- [0045] つぎにこのように作製した各種負極1と、これらを用いた電池におけるサイクル特性を評価するために、下記の手順で $\text{LiCoO}_2$ を活物質とする正極2を用い、図1に示すコイン型二次電池を作製した。

- [0046] 正極2は次のように作製した。まず、正極活物質である $\text{LiCoO}_2$ と導電剤であるアセチレンブラックと結着剤であるポリフッ化ビニリデンとを90:5:5の重量比で混合した。この混合物をN-メチルピロリドンに分散させ、正極ペーストを作製した。つぎにこの正極ペーストをドクターブレード法によりアルミニウム箔よりなる正極集電体7の上に塗布し、加熱乾燥した後にプレスして、活物質層8を形成した。続いて正極集電体7

に正極端子となるケース6を取り付けた。

- [0047] 電解質3は、体積比1:1で混合したエチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとの混合溶媒に $\text{LiPF}_6$ を $1\text{mol/L}$ 溶解して調製した。この溶液をセパレータとして通常市販されている空孔率約40%、厚さ $30\text{ }\mu\text{m}$ のポリエチレン製微多孔膜に含浸させて用いた。カールフィッシャー法で電解質3の水分量を測定すると、 $12\text{ppm}$ であった。
- [0048] 以上の構成部材を用いて直径 $20\text{mm}$ 、高さ $1.6\text{mm}$ のコイン型電池を作製した。その際、正極2を内包したケース6に、負極1を内包した蓋体5をかぶせ、ガスケット4を介してカシメ、封口した。なお、正極2の充放電容量は負極1の充放電容量の2倍として電池設計し、電池は負極容量規制で構成した。
- [0049] つぎに各電池を温度 $20^\circ\text{C}$ の恒温槽に収納し、充放電サイクル試験を行った。その際、設計容量を5時間で放電し終わる電流値、すなわち5時間率で、まず電池電圧が $4.2\text{V}$ に達するまで定電流充電した。その後、 $4.2\text{V}$ の定電圧充電に切り換え、電流値が定電流充電値の5%に低下するまで充電した。また放電時には、定電流充電時と同じ電流値で、電池電圧が $2.5\text{V}$ になるまで定電流放電を行ない、放電容量を測定した。このようにして初回の放電容量に対するサイクル中の放電容量の比率、すなわち容量維持率の変化を調べた。また必要に応じて100サイクル経過後の容量維持率を比較した。なお、充電後に電池を分解して負極1を調べると、活物質層10にリチウムが吸蔵されていることが確認された。
- [0050] 図2は、サンプル1の電池と比較サンプル1の電池との容量維持率とサイクル数の関係(サイクル特性)を示している。図から明らかなように、無機化合物層に従来のイオン伝導体としてLIPONを形成した比較サンプル1では、早期に容量維持率が低下した。これに対して成分TにタングステンWを選択し、一般式 $\text{Li}_x\text{PT}_y\text{O}_z$ で表される化学組成を有する化合物からなる無機化合物層11を形成したサンプル1の電池では、比較サンプル1に対して顕著にサイクル特性が改善された。
- [0051] (表2)には100サイクル経過後の容量維持率を比較した結果を示す。LIPONからなる無機化合物層を用いた比較サンプル1～5では容量維持率が40%程度である。これに対して本発明の無機化合物層11を形成したサンプル1～10の電池は、100

サイクル経過後でもおおむね60%以上の容量維持率を維持し、優れたサイクル特性を示している。

[0052] このように、無機化合物層11を一般式 $\text{Li}_x\text{PT}_y\text{O}_z$ で表される化学組成を有する化合物で構成することによりサイクル特性が向上していることから、この向上は活物質層10の組成には依存しないと考えられる。そこで、以下の検討はサンプル1～6における活物質層10を有する場合について行った。

[0053] 次に、一般式 $\text{Li}_x\text{PT}_y\text{O}_z$ におけるy値の範囲について検討した結果を示す。ここでは一例として成分Tとしてタングステン(W)を適用した場合について説明する。

[0054] (表3)に示すように、サンプル1A～1Hを作製した。これらの作製においては、サンプル1の構成においてスパッタリングrfパワーを変化させて、WとPのモル比率であるW/Pが異なる $\text{Li}_x\text{PW}_y\text{O}_z$ で表される化学組成を有する化合物からなる無機化合物層11を形成した。W/Pは組成式におけるyに相当する。他の条件はサンプル1に準じた。W/Pは、サンプル1A～1Hに対し、それぞれ0.005、0.01、0.05、0.1、0.2、0.5、0.6、0.8であった。

[0055] [表3]

サンプル	y
1 A	0.005
1 B	0.01
1 C	0.05
1 D	0.1
1 E	0.2
1 F	0.5
1 G	0.6
1 H	0.8
比較サンプル1	0

[0056] これらのサンプルを用い、サンプル1と同様にして電池を作製し、評価した。すなわち、異なるW/Pのモル比(y)を有する $\text{Li}_x\text{PW}_y\text{O}_z$ を無機化合物層11に形成して構成された負極を用いた電池について上述と同様の条件で充放電を行なった。図3は、その結果得られる、100サイクル目の容量維持率とW/Pとの関係を示している。図3から明らかなように、W/Pが0.01以上、0.5以下で100サイクル目の容量維持率が60%以上となり、良好な特性を示した。

[0057] 次に、無機化合物層11の原料を変えた場合について説明する。まず無機化合物層11を形成するときに、遷移金属元素成分Tの単体の代わりに、(表4)に示される遷移金属酸化物を用いた場合について説明する。

[0058] [表4]

サンプル	遷移金属酸化物	無機化合物層組成	容量維持率 (%)
1 J	WO <sub>3</sub>	Li <sub>2.8</sub> PW <sub>0.2</sub> O <sub>4.5</sub>	66.6
2 J	MoO <sub>3</sub>	Li <sub>2.8</sub> PMo <sub>0.2</sub> O <sub>4.5</sub>	65.0
3 J	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Li <sub>2.8</sub> PTa <sub>0.2</sub> O <sub>4.4</sub>	62.5
4 J	TiO <sub>2</sub>	Li <sub>2.8</sub> PTi <sub>0.2</sub> O <sub>4.3</sub>	63.2
5 J	CuO	Li <sub>2.8</sub> PCu <sub>0.2</sub> O <sub>4.1</sub>	63.9
6 J	ZrO <sub>2</sub>	Li <sub>2.8</sub> PZr <sub>0.2</sub> O <sub>4.3</sub>	64.8
比較サンプル1	—	Li <sub>2.8</sub> PO <sub>3.45</sub> N <sub>0.1</sub>	43.4

活物質層：S i

[0059] スパッタリングのターゲットに(表4)に示した遷移金属酸化物を用いたこと以外、サンプル1と同様にして負極1を形成した。得られたサンプル1J～6Jの負極1を用いて、電池を作製した。また、サンプル1J～6Jにおける無機化合物層11の組成を(表4)に示す。また得られた電池を上述と同様の条件で評価した結果である、100サイクル後の容量維持率を(表4)に示す。

[0060] (表4)から明らかなように、比較サンプル1では容量維持率が43.4%であったのに対して、Li<sub>x</sub>PT<sub>y</sub>O<sub>z</sub>で表される化学組成を有する化合物からなる無機化合物層11を形成したサンプル1J～6Jの電池は、100サイクル経過後でも60%以上の容量維持率を示し、優れたサイクル特性を示した。このように、遷移金属単体以外に遷移金属酸化物を原料に用いた場合でもサイクル特性が向上した。なお、遷移金属酸化物として(表4)に示した以外に、五酸化バナジウム(V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)、三酸化クロム(Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、二酸化マンガン(MnO<sub>2</sub>)、酸化鉄(Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)、酸化コバルト(Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)、酸化ニッケル(NiO)、五酸化ニオブ(Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)、酸化銀(Ag<sub>2</sub>O)を用いても同様の効果が得られると合理的に推察できる。

[0061] 次に、無機化合物層11を形成する場合に、ターゲットとして遷移金属元素成分Tの単体に代えて、(表5)に示すようなリチウム含有遷移金属酸化物を用いた場合について説明する。

[0062] [表5]

サンプル	遷移金属 酸化物	無機化合物層 組成	容量維持率 (%)
1 K	$\text{Li}_2\text{WO}_4$	$\text{Li}_{3.5}\text{PW}_{0.25}\text{O}_{5.0}$	65.9
2 K	$\text{Li}_2\text{MoO}_4$	$\text{Li}_{3.5}\text{PMo}_{0.25}\text{O}_{5.0}$	65.8
3 K	$\text{Li}_3\text{TaO}_4$	$\text{Li}_{3.75}\text{PTa}_{0.25}\text{O}_{5.0}$	61.8
4 K	$\text{Li}_4\text{TiO}_4$	$\text{Li}_{4.0}\text{PTi}_{0.25}\text{O}_{5.0}$	62.6
6 K	$\text{Li}_4\text{ZrO}_4$	$\text{Li}_{4.0}\text{PZr}_{0.25}\text{O}_{5.0}$	64.3
比較サンプル1	—	$\text{Li}_{2.8}\text{PO}_{3.45}\text{N}_{0.3}$	43.4

活物質層：S i

[0063] スパッタリングのターゲットに(表5)に示したリチウム含有遷移金属酸化物を用いたこと以外は、サンプル1と同様にして負極1を形成した。得られたサンプル1K~4K、6Kの負極1を用いて、電池を作製した。また、サンプル1K~4K、6Kにおける無機化合物層11の組成を(表5)に示す。また(表5)は得られた電池を同様の条件で評価した結果である、100サイクル経過後の容量維持率を示している。(表5)から明らかなように、比較サンプル1では容量維持率が43.4%であったのに対して、 $\text{Li}_x\text{PT}_y\text{O}_z$ で表される化学組成を有する化合物からなる無機化合物層11を形成したサンプル1K~4K、6Kの電池は、100サイクル経過後でもおおむね60%以上の容量維持率を示し、優れたサイクル特性を示した。このように、遷移金属単体以外にリチウム含有遷移金属酸化物を原料に用いた場合でもサイクル特性が向上する。

[0064] 次に、無機化合物層11の形成時にターゲットとして遷移金属元素成分Tの単体の代わりに、リチウム含有遷移金属酸化物を用いた場合のy値についての検討結果を示す。ここでは一例としてタングステン酸リチウム( $\text{Li}_2\text{WO}_4$ )を用いた場合について説明する。

[0065] (表6)に示すように、サンプル1KA~1KFを作製した。これらの作製においては、サンプル1Kの構成においてスパッタリングrfパワーを変化させて、WとPのモル比率であるW/Pが異なる $\text{Li}_x\text{PW}_y\text{O}_z$ で表される化学組成を有する化合物からなる無機化合物層11を形成した。W/Pは組成式におけるyに相当する。他の条件はサンプル1Kに準じた。W/Pは、サンプル1KA~1KFに対し、それぞれ0.01、0.1、0.25、0.33、1.0、2.0であった。(表6)にはサンプル1KA~1KFでの無機化合物層のそれぞれの組成も合わせて示している。

[0066] [表6]

サンプル	無機化合物層組成
1 K A	$\text{Li}_{3.02}\text{PW}_{0.01}\text{O}_{4.04}$
1 K B	$\text{Li}_{3.2}\text{PW}_{0.1}\text{O}_{4.4}$
1 K C	$\text{Li}_{3.5}\text{PW}_{0.25}\text{O}_{5.0}$
1 K D	$\text{Li}_{3.66}\text{PW}_{0.33}\text{O}_{5.32}$
1 K E	$\text{Li}_{5.0}\text{PW}_{1.00}\text{O}_{8.0}$
1 K F	$\text{Li}_{7.0}\text{PW}_{2.00}\text{O}_{12.0}$

活物質層：S i

[0067] これらのサンプルを用い、サンプル1Kと同様にして電池を作製し、評価した。図4は、異なるW/Pを持つ $\text{Li}_x\text{PW}_y\text{O}_z$ を無機化合物層11に形成して構成された負極1を用いた電池について充放電を行ない、100サイクル経過後の容量維持率とW/Pとの関係を示している。図4から明らかなように、容量維持率はW/Pが0.01以上、1.0以下で容量維持率が60%以上となり、良好な特性を示した。

[0068] 図3と図4とを比較すると、ターゲットとしてWに代えて $\text{Li}_2\text{WO}_4$ を用いた場合、同じW/P(すなわちy値)でも容量維持率はターゲットがWの場合よりも低下する。しかしながら、W/Pが0.5よりも大きく、0.1以下の場合でも容量維持率が60%以上となっている。

[0069] この理由は明らかではないが、別の検討においてW/P(y値)の大きさによって無機化合物層11と金属リチウムの反応性が変化することがわかっている。すなわち、金属リチウムの表面に直接 $\text{Li}_x\text{PW}_y\text{O}_z$ を形成し、それを露点温度が $-40^\circ\text{C}$ のドライエア環境下に2週間放置した後、金属リチウムの表面を観察すると、W/Pが大きい場合に变色が見られる。ターゲットにWを用いた場合、W/Pが0.5より大きい場合に变色が見られるが、ターゲットに $\text{Li}_2\text{WO}_4$ を用いた場合には、W/Pが1.0より大きい場合に变色が見られる。すなわち、W/Pが0.5より大きく1.0以下の場合でも無機化合物層11と金属リチウムの反応性が低いことがわかる。放電時には負極1においてリチウムイオンが還元されることから、同様の反応が生じているため、このような結果になっているものと推測される。

[0070] 以上のように、Pに対する成分Tのモル比率であるy値は適正な範囲を有する。そして成分Tをどのようなターゲットから得るかにより、y値に応じてx値、z値の適正範囲は



それぞれ自動的に決まる。これは前述のようにそれぞれの原子の価数が決まっているためである。すなわち、ターゲットが遷移金属である場合は $2.0 \leq x \leq 3.0$ 、 $0.01 \leq y \leq 0.5$ 、 $3.5 \leq z \leq 4.0$ である。ターゲットが遷移金属酸化物である場合は $2.0 \leq x \leq 3.0$ 、 $0.01 \leq y \leq 1.0$ 、 $3.5 \leq z \leq 7.0$ である。ターゲットがリチウム酸素酸塩である場合は $2.0 \leq x \leq 7.0$ 、 $0.01 \leq y \leq 1.0$ 、 $3.5 \leq z \leq 8.0$ である。

[0071] (実施の形態2)

本発明の実施の形態2における基本構造を示す概念図は、図1と同様である。本実施の形態による負極1における無機化合物層11は $\text{Li M}_x \text{O}_y \text{N}_z$ で表される化学組成を有する化合物からなる。Mは元素記号Si、B、Ge、Al、C、GaおよびSからなる元素群から選択された少なくとも1種の元素であり、かつ $0.6 \leq x \leq 1.0$ 、 $1.05 \leq y \leq 1.99$ 、 $0.01 \leq z \leq 0.5$ 、または $1.6 \leq x \leq 2.0$ 、 $2.05 \leq y \leq 2.99$ 、 $0.01 \leq z \leq 0.5$ 、または $1.6 \leq x \leq 2.0$ 、 $3.05 \leq y \leq 3.99$ 、 $0.01 \leq z \leq 0.5$ 、または $4.6 \leq x \leq 5.0$ 、 $3.05 \leq y \leq 3.99$ 、 $0.01 \leq z \leq 0.5$ である。化合物 $\text{Li M}_x \text{O}_y \text{N}_z$ もまた、本発明者らによって発見されたリチウムイオン伝導性と耐湿性に優れた材料であり、特開2005-38844号公報に開示されている。

[0072]  $\text{Li M}_x \text{O}_y \text{N}_z$ における成分元素Mと酸素との結合は、窒化リン酸リチウムにおけるリンと酸素との結合と比べて熱力学的に安定である。そのために、この組成物は水分子と接しても固体電解質の構造が安定に保たれ、湿潤環境でのイオン伝導性の低下が抑制される。さらに無機化合物層11の安定化によって、リチウムイオンを吸蔵した活物質層10の強固な保護が達成される。

[0073] このように化合物 $\text{Li M}_x \text{O}_y \text{N}_z$ において、成分Mと酸素との結合は湿潤環境でも窒化リン酸リチウムにおけるリンと酸素との結合と比べてより安定な結合を形成させる役割をする。一方では $\text{Li M}_x \text{O}_y \text{N}_z$ は好ましいイオン伝導性を示すことが要求される。

[0074] このような観点から、リチウム酸素酸塩が $\text{LiBO}_2$ 、 $\text{LiAlO}_2$ または $\text{LiGaO}_2$ である場合、すなわち上記の一般式において、成分MがB、AlまたはGaである場合、 $0.6 \leq x \leq 1.0$ 、 $1.05 \leq y \leq 1.99$ 、および $0.01 \leq z \leq 0.5$ であるのが好ましい。リチウム酸素酸塩が $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{GeO}_3$ または $\text{Li}_2\text{CO}_3$ である場合、すなわち上記の一般式において、成分MがSi、GeまたはCである場合、 $1.6 \leq x \leq 2.0$ 、 $2.05 \leq y \leq 2.99$ 、お

よび $0.01 \leq z \leq 0.5$ であるのが好ましい。リチウム酸素酸塩が $\text{Li}_2\text{SO}_4$ である場合、すなわち上記の一般式において、成分MがSである場合、 $1.6 \leq x \leq 2.0$ 、 $3.05 \leq y \leq 3.99$ 、および $0.01 \leq z \leq 0.5$ であるのが好ましい。リチウム酸素酸塩が $\text{Li}_5\text{AlO}_4$ である場合、すなわち上記の一般式において、成分MがAlである場合、 $4.6 \leq x \leq 5.0$ 、 $3.05 \leq y \leq 3.99$ 、および $0.01 \leq z \leq 0.5$ であるのが好ましい。

[0075]  $x$ および $y$ は原材料に用いるリチウム酸素酸塩の量と種類によって変化させることができ、 $z$ は無機化合物層11を形成する場合の窒素の量や圧力によって変化させることができる。イオン伝導性の観点からは、とくに $z$ の範囲が重要であって、 $0.01$ 未満ではイオン伝導性に問題が生じ、逆に $z > 0.5$ では、骨格構造が破壊されやすくなり、いずれもイオン伝導性に支障が生じる。

[0076]  $\text{Li}_x\text{M}_y\text{O}_z\text{N}$ で表される化学組成を有する化合物からなる無機化合物層11を形成する方法としては、ターゲットにリン酸リチウム系の化合物および $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ 、 $\text{LiBO}_2$ 、 $\text{LiAlO}_2$ 、 $\text{Li}_5\text{AlO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{GeO}_3$ 、 $\text{LiGaO}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ などの成分元素M群を含んだリチウム酸素酸塩を用いる方法が好ましい。Nのとり込みには窒素ガスによるスパッタリング法や窒素雰囲気での蒸着法を適用し、酸素原子の一部を窒素原子に置換させるのが好ましい。また上記のリチウム酸素酸塩に代わって、 $\text{Li}_2\text{O}$ と $\text{SiO}_2$ 、 $\text{GeO}_2$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ga}_2\text{O}_3$ など成分元素Mの酸化物あるいはこれらの混合物をターゲットに用いることが可能である。このような固体電解質において、リチウム原子および酸素原子の価数は、それぞれ+1価および-2価となる。また窒素原子は-3価である。元素Mは、ターゲットとして用いた化合物における価数と同じである。

[0077] 作製した $\text{Li}_x\text{M}_y\text{O}_z\text{N}$ 中の $x$ 、 $y$ 、及び $z$ を求める方法として、まず元素Mの割合を1とする。次に元素Mに対する酸素原子および窒素原子の割合を窒素酸素分析(不活性ガス-インパルス加熱融解法)などの手法により、 $y$ および $z$ を算出する。 $x$ は上記価数を用い、全体の価数が0となるものとして求める。

[0078] これ以外の、活物質層10の形成方法や集電体9の形態、無機化合物層11の形成方法や厚さ等は、実施の形態1と同様である。また、活物質層10が金属を含む場合にこの金属と集電体9の少なくとも一部とが合金を形成することが好ましい点も実施の形態1と同様である。

[0079] 上記のように負極1を作製することによって、負極1の水分に対する耐久性を高め、これを用いる電池のサイクル特性の劣化を抑制することができる。このような負極1は、リチウムイオンを吸蔵放出し、SiまたはSnを単体または化合物、合金として含む負極として用いる全てのリチウム電池に適用可能であり、その保存性や充放電サイクル特性が向上する。

[0080] 電池が充放電されると、リチウムが無機化合物層11を介して、電解質3に直接接していない活物質層10に吸蔵され、はじめて負極として機能する。すなわち、無機化合物層11は、電解質3に対面し、電解質3から隔離された基板10上へのリチウムイオンの移動経路としての役割を果たす。この構成において電解質3に水分が含まれていても、無機化合物層11は電解質3の水分の影響を受けることなく、イオンの移動経路の役割を継続することができる。

[0081] 以下、具体的な実施例によって本発明による実施の形態2の特徴と効果を述べる。一例として、実施の形態1におけるサンプル1と同様にしてCuからなる集電体9上にSiからなる活物質層10を形成し、その上に $\text{Li}_x\text{MO}_y\text{N}_z$ で表される化学組成を有する化合物からなる無機化合物層11を形成した。

[0082] 無機化合物層11の形成には(表7)に示したリチウム酸素酸塩をそれぞれターゲットとして用い、rfマグネトロンスパッタ法を使用し、窒素ガスを用いてスパッタリングした。スパッタリング条件は、内圧2.7Pa、ガス流量10sccm、高周波照射パワー200W、スパッタ時間20分間とした。得られた無機化合物層11の厚さはおおむね0.15 $\mu\text{m}$ であった。それぞれのサンプルの無機化合物層11の組成を(表7)に示す。

[0083] [表7]

サンプル	リチウム 酸素酸塩	無機化合物層組成	容量維持率 (%)
2 1	$\text{Li}_2\text{SiO}_3$	$\text{Li}_{1.8}\text{SiO}_{2.45}\text{N}_{0.3}$	69.5
2 2	$\text{LiBO}_2$	$\text{Li}_{0.8}\text{BO}_{1.45}\text{N}_{0.3}$	63.9
2 3	$\text{Li}_2\text{GeO}_3$	$\text{Li}_{1.8}\text{GeO}_{2.45}\text{N}_{0.3}$	60.6
2 4	$\text{LiAlO}_2$	$\text{Li}_{0.8}\text{AlO}_{1.45}\text{N}_{0.3}$	66.0
2 5	$\text{Li}_5\text{AlO}_4$	$\text{Li}_{4.8}\text{AlO}_{3.45}\text{N}_{0.3}$	69.8
2 6	$\text{Li}_2\text{CO}_3$	$\text{Li}_{1.8}\text{CO}_{2.45}\text{N}_{0.3}$	61.6
2 7	$\text{LiGaO}_2$	$\text{Li}_{0.8}\text{GaO}_{1.45}\text{N}_{0.3}$	65.8
2 8	$\text{Li}_2\text{SO}_4$	$\text{Li}_{1.8}\text{SO}_{3.45}\text{N}_{0.3}$	60.9
比較サンプル1	-	$\text{Li}_{2.8}\text{PO}_{3.45}\text{N}_{0.3}$	43.4

- [0084] 得られた負極1のサンプル21～28を用い、実施の形態1と同様にして電池を作製した。比較として、実施の形態1における比較サンプル1を用い、同様に電池を作製した。またこれらの電池を実施の形態1と同様の条件で評価し、その結果として、100サイクルの充放電サイクル経過後の容量維持率を(表7)に示している。
- [0085] (表7)より明らかなように、LIPONからなる無機化合物層を用いた比較サンプル1では容量維持率が43.4%であった。これに対して、 $\text{Li}_x\text{MO}_y\text{N}_z$ で表される化学組成を有する化合物からなる無機化合物層11を形成したサンプル21～28の電池は、100サイクル経過後でも60%以上の容量維持率を示し、優れたサイクル特性を示した。
- [0086] 次に、2種類の遷移金属リチウム含有遷移金属酸化物の混合物をスパッタリングのターゲットとして無機化合物層11を形成した例について説明する。無機化合物層11の形成に(表8)に示したリチウム酸素酸塩の混合物(モル比1:1)を用いたこと以外はサンプル21～28と同様の条件で、リチウム酸素酸塩の窒化物からなる無機化合物層11が形成された負極1のサンプル31～43を作製した。これ以外は実施の形態1と同様の条件で電池を作製し、サイクル特性を評価した。無機化合物層11の組成と評価結果である100サイクル充放電後の容量維持率を(表8)に示す。
- [0087] [表8]

サンプル	リチウム 酸素酸塩	無機化合物層組成	容量維持率 (%)
31	$\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 、 $\text{LiBO}_2$	$\text{Li}_{1.3}\text{Si}_{0.5}\text{B}_{0.5}\text{O}_{2.45}\text{N}_{0.3}$	70.3
32	$\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_4\text{GeO}_2$	$\text{Li}_{1.3}\text{Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{O}_{2.45}\text{N}_{0.3}$	74.5
33	$\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$	$\text{Li}_{1.3}\text{Si}_{0.5}\text{C}_{0.5}\text{O}_{2.95}\text{N}_{0.3}$	69.2
34	$\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{SO}_4$	$\text{Li}_{1.3}\text{Si}_{0.5}\text{S}_{0.5}\text{O}_{3.45}\text{N}_{0.3}$	68.7
35	$\text{LiBO}_2$ 、 $\text{Li}_4\text{GeO}_2$	$\text{Li}_{1.3}\text{B}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{O}_{2.45}\text{N}_{0.3}$	70.4
36	$\text{LiBO}_2$ 、 $\text{Li}_5\text{AlO}_4$	$\text{Li}_{1.3}\text{B}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_{2.45}\text{N}_{0.3}$	69.3
37	$\text{LiBO}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$	$\text{Li}_{1.3}\text{B}_{0.5}\text{C}_{0.5}\text{O}_{2.95}\text{N}_{0.3}$	65.1
38	$\text{LiBO}_2$ 、 $\text{LiGaO}_2$	$\text{Li}_{1.3}\text{B}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{O}_{2.45}\text{N}_{0.3}$	67.3
39	$\text{LiBO}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{SO}_4$	$\text{Li}_{1.3}\text{B}_{0.5}\text{S}_{0.5}\text{O}_{3.45}\text{N}_{0.3}$	64.7
40	$\text{Li}_4\text{GeO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$	$\text{Li}_{1.3}\text{Ge}_{0.5}\text{C}_{0.5}\text{O}_{2.95}\text{N}_{0.3}$	69.2
41	$\text{Li}_4\text{GeO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{SO}_4$	$\text{Li}_{1.3}\text{Ge}_{0.5}\text{S}_{0.5}\text{O}_{3.45}\text{N}_{0.3}$	68.8
42	$\text{LiGaO}_2$ 、 $\text{Li}_5\text{AlO}_4$	$\text{Li}_{1.3}\text{Ga}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_{2.45}\text{N}_{0.3}$	70.3
43	$\text{Li}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$	$\text{Li}_{1.3}\text{S}_{0.5}\text{C}_{0.5}\text{O}_{2.95}\text{N}_{0.3}$	63.5

- [0088] (表8)から明らかなように、サンプル31～43の電池についても、100サイクル経過後でも60%以上の容量維持率を示し、優れたサイクル特性を示した。このように、無

機化合物層11を形成する組成物 $\text{Li}_x\text{MO}_y\text{N}_z$ において、成分Mは複数の元素から構成されていてもよい。なお、データは示していないが、実施の形態1における成分Tについても同様に複数の元素から構成されていてもよい。

[0089] 次に、組成式 $\text{Li}_x\text{MO}_y\text{N}_z$ における $z$ 値の範囲について検討した結果を示す。ここでは一例として成分MとしてSiを適用した場合について説明する。(表9)に示すサンプル21A～21Hの作製においては、サンプル21の構成において窒素圧力を変化させて無機化合物層11におけるNとSiのモル比率である $\text{N}/\text{Si}$ が異なる $\text{Li}_x\text{SiO}_y\text{N}_z$ からなる無機化合物層11を形成した。 $\text{N}/\text{Si}$ は組成式における $z$ に相当する。他の条件はサンプル21に準じた。(表9)には無機化合物層11の組成を示す。 $\text{N}/\text{Si}$ は、サンプル21A～21Hに対し、それぞれ0.005、0.01、0.1、0.3、0.5、0.6、0.8、1.0であった。

[0090] [表9]

サンプル	無機化合物層組成
21 A	$\text{Li}_{1.8}\text{SiO}_{2.85}\text{N}_{0.005}$
21 B	$\text{Li}_{1.8}\text{SiO}_{2.88}\text{N}_{0.01}$
21 C	$\text{Li}_{1.8}\text{SiO}_{2.75}\text{N}_{0.1}$
21 D	$\text{Li}_{1.8}\text{SiO}_{2.45}\text{N}_{0.3}$
21 E	$\text{Li}_{1.8}\text{SiO}_{2.15}\text{N}_{0.5}$
21 F	$\text{Li}_{1.8}\text{SiO}_{2.00}\text{N}_{0.6}$
21 G	$\text{Li}_{1.8}\text{SiO}_{1.70}\text{N}_{0.8}$
21 H	$\text{Li}_{1.8}\text{SiO}_{1.40}\text{N}_{1.0}$

[0091] これらのサンプルを用い、実施の形態1と同様の条件で電池を作製し、サイクル特性を評価した。図5は、異なる $\text{N}/\text{Si}$ を持つ $\text{Li}_x\text{SiO}_y\text{N}_z$ を無機化合物層11に形成して構成された負極を用いた電池について充放電を行ない、100サイクル経過後の容量維持率と $\text{N}/\text{Si}$ との関係を示している。図5から明らかなように、容量維持率は $\text{N}/\text{Si}$ に大きく依存し、0.01以上で改善効果が見られた。さらに $\text{N}/\text{Si}$ の増大に伴って、容量維持率も増大し、0.3から0.5でもっとも高い値が安定して得られた。しかし0.5を超えると急激に容量維持率が低下し0.8では完全に実用性が失われた。上記の結果から、 $\text{N}/\text{Si}$ については0.3以上0.5以下がもっとも好ましい範囲である。

[0092] なお、データを示していないが、 $\text{Li}_x\text{MO}_y\text{N}_z$ の成分Mとして、Si以外のB、Ge、Al、C、GaおよびSからなる元素群から選択された少なくとも1種の元素であり、かつ0.6

$\leq x \leq 1.0$ 、 $1.05 \leq y \leq 1.99$ 、 $0.01 \leq z \leq 0.5$ 、または $1.6 \leq x \leq 2.0$ 、 $2.05 \leq y \leq 2.99$ 、 $0.01 \leq z \leq 0.5$ 、または $1.6 \leq x \leq 2.0$ 、 $3.05 \leq y \leq 3.99$ 、 $0.01 \leq z \leq 0.5$ 、または $4.6 \leq x \leq 5.0$ 、 $3.05 \leq y \leq 3.99$ 、 $0.01 \leq z \leq 0.5$ である場合にもほぼ同様の結果が得られる。また、データを示していないが、活物質層10にSi以外の材料を用いた場合にも同様の結果が得られる。

- [0093] なお上記実施の形態1, 2ではコイン型電池を例に説明したが、本発明は、そのような電池の形状には限定されない。

#### 産業上の利用可能性

- [0094] 本発明に係る電池用負極は、リチウムを可逆的に吸蔵放出し、ケイ素(Si)またはスズ(Sn)を単体または化合物、合金として含む負極活物質層と、その上に設けられ、リチウムイオン伝導性の無機化合物層を有する。この負極では、上記負極活物質層自体の水分に対する安定性が改善され、微量に水分が混入する危険性のある電解質を用いる電池においてサイクル特性を大幅に改善することができる。

## 請求の範囲

- [1] 集電体と、  
 前記集電体上に設けられ、スズの単体と、ケイ素の単体と、スズとケイ素との少なくとも  
 もいづれかを含む合金と、スズとケイ素との少なくともいづれかを含む化合物からなる  
 群のうち少なくとも1種を含む活物質層と、  
 前記活物質層の上に設けられ、下記一般式(1)で表される化学組成であるリチウムイ  
 オン伝導性の無機化合物層と、を備える、  
 電池用負極。
- $$\text{Li}_x \text{PT}_y \text{O}_z \cdots (1)$$
- (但し、成分Tは元素記号Ti、Cu、Zr、Mo、Ta、Wからなる元素群から選択された  
 少なくとも1種の元素であり、かつ  $2.0 \leq x \leq 7.0$ 、 $0.01 \leq y \leq 1.0$ 、 $3.5 \leq z \leq 8.0$   
 。)
- [2] 前記一般式(1)において、 $2.0 \leq x \leq 3.0$ 、 $0.01 \leq y \leq 0.50$ 、 $3.5 \leq z \leq 4.0$ であ  
 る、  
 請求項1記載の電池用負極。
- [3] 前記一般式(1)において、 $2.0 \leq x \leq 3.0$ 、 $0.01 \leq y \leq 1.0$ 、 $3.5 \leq z \leq 7.0$ である  
 、  
 請求項1記載の電池用負極。
- [4] 充電後に、前記活物質層はリチウムを含む、  
 請求項1記載の電池用負極。
- [5] 前記活物質層が金属を含み、前記集電体との界面の一部において前記金属が前記  
 集電体と合金化された、  
 請求項1記載の電池用負極。
- [6] 集電体と、  
 前記集電体上に設けられ、スズの単体と、ケイ素の単体と、スズとケイ素との少なくと  
 もいづれかを含む合金と、スズとケイ素との少なくともいづれかを含む化合物からなる  
 群のうち少なくとも1種を含む活物質層と、  
 前記活物質層の上に設けられ、下記一般式(2)で表される化学組成であるリ

チウムイオン伝導性の無機化合物層と、を備える、  
電池用負極。



(但し、成分Mは元素記号Si、B、Ge、Al、C、Ga、Sからなる元素群から選択された少なくとも1種の元素であり、

$$0.6 \leq x \leq 1.0, 1.05 \leq y \leq 1.99, 0.01 \leq z \leq 0.5,$$

$$1.6 \leq x \leq 2.0, 2.05 \leq y \leq 2.99, 0.01 \leq z \leq 0.5,$$

$$1.6 \leq x \leq 2.0, 3.05 \leq y \leq 3.99, 0.01 \leq z \leq 0.5,$$

$$4.6 \leq x \leq 5.0, 3.05 \leq y \leq 3.99, 0.01 \leq z \leq 0.5 \text{ のいずれかである。})$$

- [7] 充電後に、前記活物質層にリチウムを含む、  
請求項6記載の電池用負極。
- [8] 前記活物質層が金属を含み、前記集電体との界面の一部において前記金属が前記集電体と合金化された、  
請求項6記載の電池用負極。
- [9] 集電体と、  
前記集電体上に設けられ、スズの単体と、ケイ素の単体と、スズとケイ素との少なくともいずれかを含む合金と、スズとケイ素との少なくともいずれかを含む化合物からなる群のうち少なくとも1種を含む活物質層と、  
前記活物質層の上に設けられ、下記一般式(1)で表される化学組成であるリチウムイオン伝導性の無機化合物層と、を備える負極と、  
リチウムイオンを伝導する電解質と、  
リチウムイオンを可逆的に吸蔵放出する正極と、を備えた、  
電池。
- $$\text{Li}_x \text{P}_y \text{T}_z \text{O} \cdots (1)$$
- (但し、成分Tは元素記号Ti、Cu、Zr、Mo、Ta、Wからなる元素群から選択された少なくとも1種の元素であり、かつ  $2.0 \leq x \leq 7.0$ 、 $0.01 \leq y \leq 1.0$ 、 $3.5 \leq z \leq 8.0$  である。)
- [10] 集電体と、



前記集電体上に設けられ、スズの単体と、ケイ素の単体と、スズとケイ素との少なくともいずれかを含む合金と、スズとケイ素との少なくともいずれかを含む化合物からなる群のうち少なくとも1種を含む活物質層と、

前記活物質層の上に設けられ、下記一般式(2)で表される化学組成であるリチウムイオン伝導性の無機化合物層と、を備える負極と、  
リチウムイオンを伝導する電解質と、  
リチウムイオンを可逆的に吸蔵放出する正極と、を備えた、  
電池。



(但し、成分Mは元素記号Si、B、Ge、Al、C、Ga、Sからなる元素群から選択された少なくとも1種の元素であり、

$$0.6 \leq x \leq 1.0, 1.05 \leq y \leq 1.99, 0.01 \leq z \leq 0.5,$$

$$1.6 \leq x \leq 2.0, 2.05 \leq y \leq 2.99, 0.01 \leq z \leq 0.5,$$

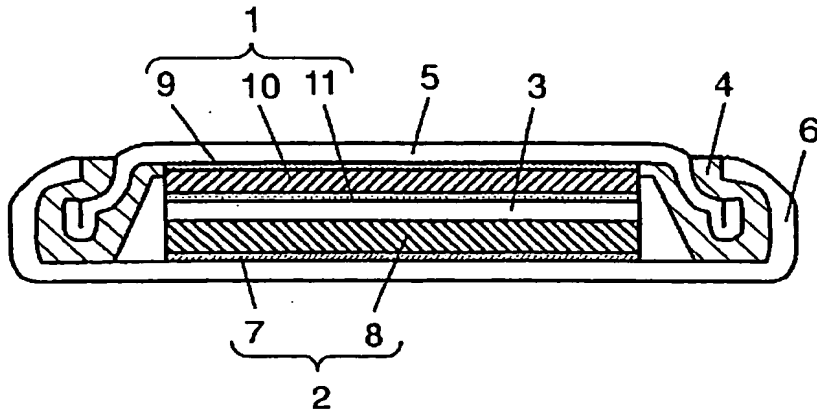
$$1.6 \leq x \leq 2.0, 3.05 \leq y \leq 3.99, 0.01 \leq z \leq 0.5,$$

$$4.6 \leq x \leq 5.0, 3.05 \leq y \leq 3.99, 0.01 \leq z \leq 0.5 \text{のいずれかである。})$$

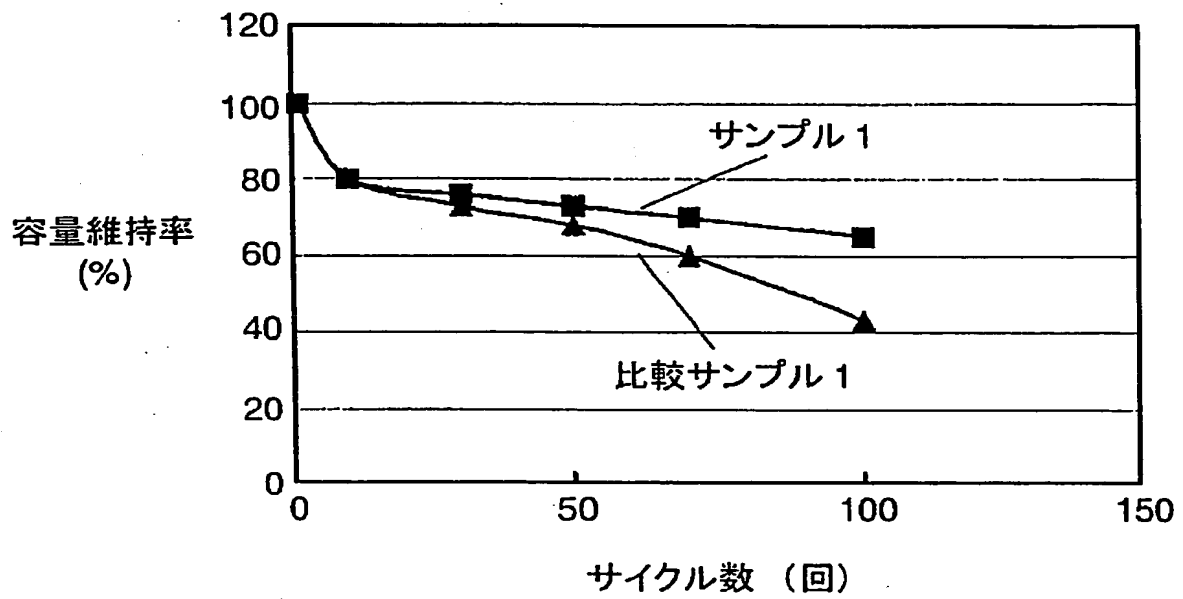
## 要 約 書

電池用負極は、集電体と活物質層と無機化合物層とを有する。活物質層は集電体上に形成されている。無機化合物層は活物質層の表面に形成されている。無機化合物層の一般式は $\text{Li}_x\text{P}_y\text{T}_z\text{O}$ あるいは $\text{Li}_x\text{M}_y\text{O}_z\text{N}$ として表される。無機化合物層を構成する化合物はリチウムイオン伝導性を有し、耐湿性に優れる。

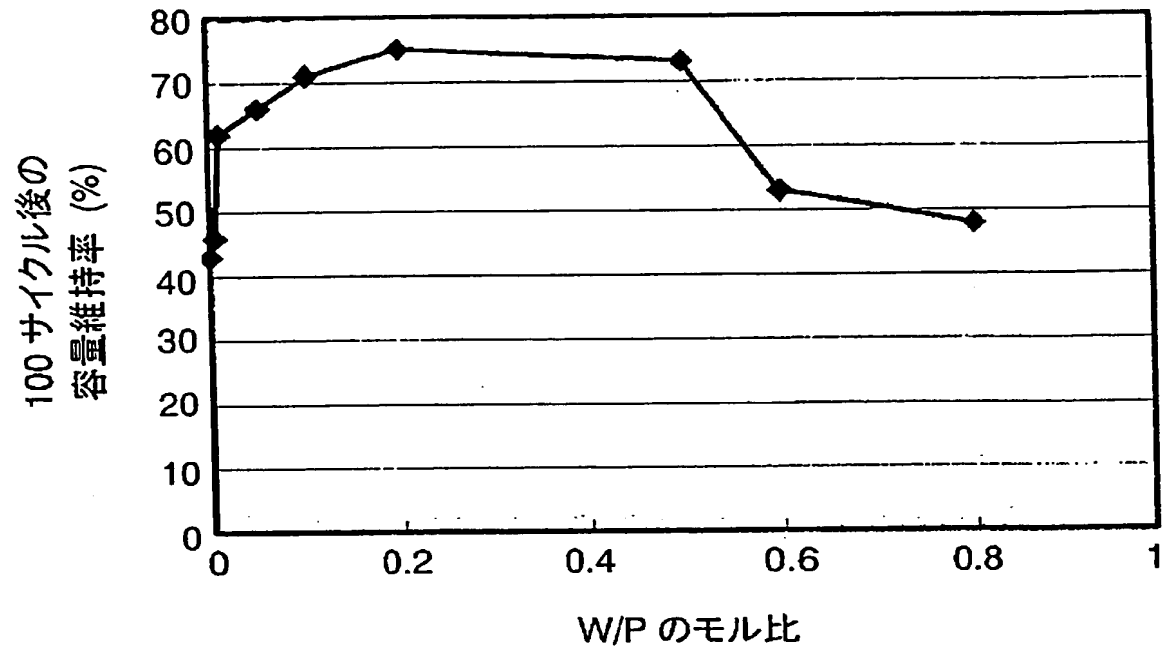
[図1]



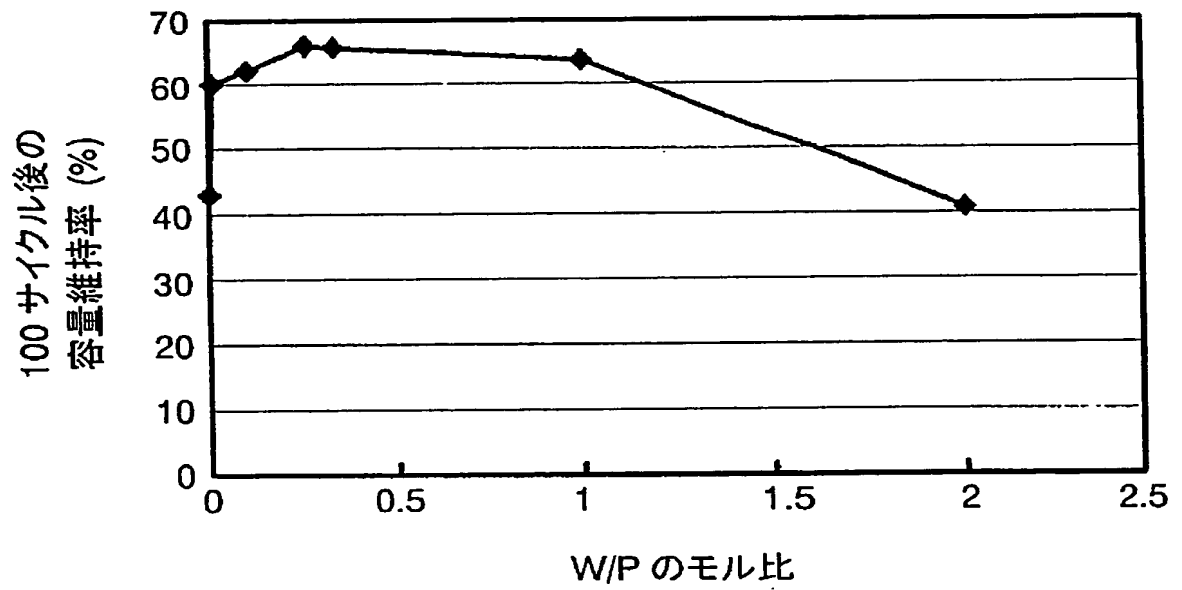
[図2]



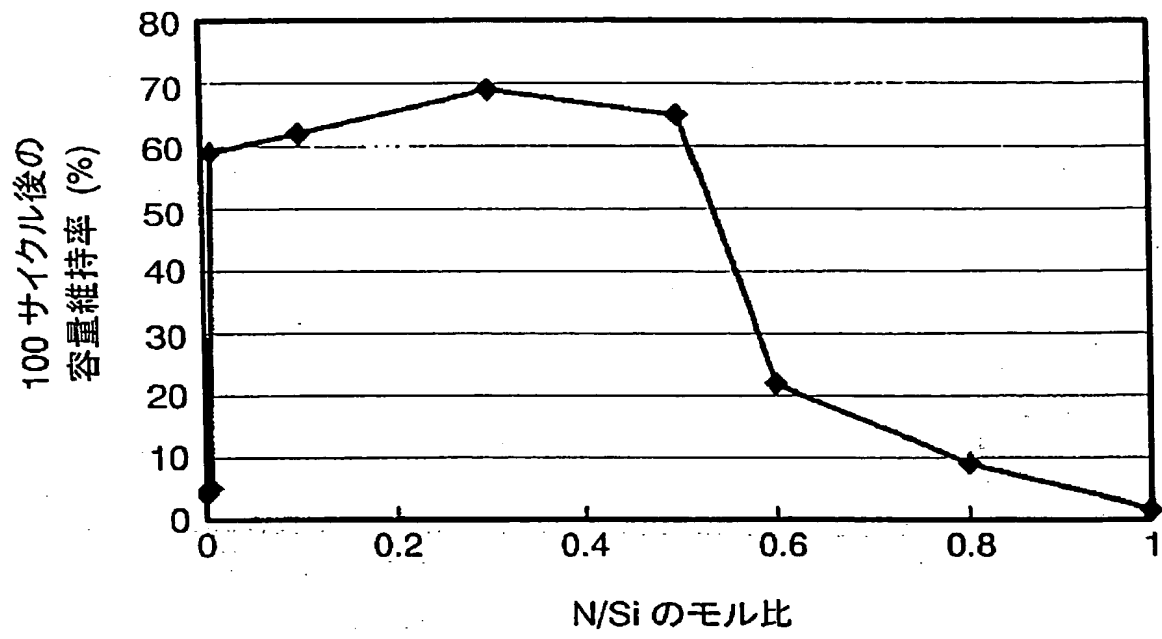
[図3]



[図4]



[図5]



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**